

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-297915
(43)Date of publication of application : 10.12.1990

(51)Int. Cl. H01G 9/00

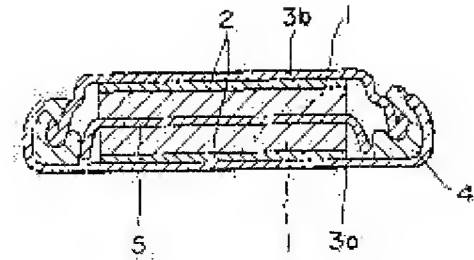
(21)Application number : 01-118191 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22)Date of filing : 11.05.1989 (72)Inventor : SHOJI MASANORI
DANNO TETSUYA

(54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain an electric double layer capacitor having desirable characteristics by carbonizing and activating foamable phenol resin, and using porous carbon in which bulk density, carbon content ratio and specific surface area are held at predetermined values as a polarizing electrode.

CONSTITUTION: A foaming agent, a foam stabilizer a curing agent are added to resol type phenol resin, foamed and cured to form a molding of foamed phenol resin. It is baked under reduced pressure or in Ar at 700-900° C, carbonized with formed material to obtain porous carbon. Then, the foamed carbide is exposed in mixture gas of steam, CO₂, burning gas, N₂, etc., at 800-1200° C. The exposing time is so set to a range as not to loss the shape of the porous carbon. When the bulk density of the carbon is set to 0.05-0.7, desirably 0.1-0.49/cm³, it is scarcely damaged. When the specific surface area is set to 500m²/g or more and the carbon content ratio is selected to 85-95%, uniform continuous foamed structure is obtained, and electrolyte is easily immersed. The block of the material 1 is cut, Al electrode is flame sprayed to one side face, and a case 3 is caulked via a packing 4 to complete a capacitor.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-297915

⑤Int. Cl.³
H 01 G 9/00識別記号
3 0 1
庁内整理番号
7924-5E

⑬公開 平成2年(1990)12月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯特 願 平1-118191

⑰出 願 平1(1989)5月11日

⑱発 明 者 庄 司 昌 紀 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 三井石油化学工業株式会社内

⑲発 明 者 國 野 哲 也 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

⑳出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑代 理 人 弁理士 佐藤 宗徳 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) フェノール樹脂発泡体が炭化、賦活されており、高密度が0.05~0.7g/cm³、炭素含有率が85~95%、比表面積が500m²/g以上である炭素多孔体を分極性電極としたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電気二重層コンデンサに係り、特に、炭素系の分極性電極を使用する形式のものに関する。

〔従来の技術〕

近年、電子機器のバックアップ用電源として、長寿命で高速充放電が可能な電気二重層コンデンサが用いられている。この種のものとしては従来の単体金属電極に替えて活性炭繊維や活性炭粉末の一面に金属電極を形成した分極性電極を用いた

ものがあり、例えば、特開昭61-203614号公報、特開昭61-203615号公報、特開昭61-203616号公報、及び特開昭61-203617号公報に記載されているものがある。

このうち、特開昭61-203614号公報に記載されているものは第3図に示すように、ケース20内に炭素繊維製の陽極側分極性電極21を設け、この陽極側分極性電極21にセパレータ22を介して陰極側分極性電極23を密接させたものである。そして、前記陽極側分極性電極21と陰極側分極性電極23との夫々ケース20に接する部位には導電電極(集電極)24を夫々介挿している。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところでこの種の電気二重層コンデンサでは各分極性電極の物理的特性として高比重が大きいこと、比表面積が大きいこと、電気抵抗が小さいこと、電気化学的に不活性なこと、さらには低コスト等が要求される。

このような条件を満たすものとして、従来では

分極性電極として天然の椰子ガラなどを炭化して賦活した粉末活性炭をバインダで結合して用いたり、あるいは、フェノール樹脂系活性炭繊維布を用いたりしている。

しかし、天然物を加工するものでは、多くの不純物が含まれ、電気化学的に活性を呈して所期の特性を維持できない虞がある。また、バインダを加えて圧縮成形して製造するものであるため、製造工程が複雑化してコスト高となる。

一方、フェノール樹脂系活性炭繊維布を用いたものでは、天然物を原料とする場合より、均質であるが、繊維状であることからその嵩比重が低く（約0.1～0.3g/cm³）、容積の割に蓄電容量がとれない。また、繊維状であることから厚いものを製造することは困難であり、蓄電容量に制限を受けるという問題がある。

そして導電電極たるアルミニウムの溶射層を繊維表面に形成するものであるため、電極の密着性が不十分となり内部抵抗が増加する一因ともなっている。

て、フェノール類とアルデヒド類とをアルカリ触媒の存在下で反応させることにより得られる。フェノール類としては、具体的にはフェノール、クレゾール、キシレール及びレゾルシン等が用いられる。アルデヒド類としては、具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びフルフラールなどが用いられる。

アルカリ触媒としては、具体的にはKOH、NaOH、NH₃、NH₄OH、エタノールアミン及びエチレンジアミン等が用いられる。

レゾール型フェノール樹脂を発泡させるための発泡剤としては従来公知の種々の分解型発泡剤及び蒸発型発泡剤を用いることができる。このうち蒸発型発泡剤が好ましく、具体的にはパラフィン系炭化水素、アルコール、エーテル、ハロゲン化炭化水素を最も好ましく用いることができる。

ハロゲン化炭化水素としては具体的にはクロロホルム、四塩化炭素、トリクロロモノフルオロメタン（フロンガスR11）、ジクロロモノフルオロメタン（同R21）、テトラクロロジフルオロ

さらに、樹脂を繊維にする必要があることから、製造工程も多くコスト高をも招いていた。

本発明は前記した点に鑑みてなされたものであり、製造が容易で特性も良好な電気二重層コンデンサを提供することを技術的課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は前記した課題を解決するために以下のような構成とした。

即ち、フェノール樹脂発泡体が炭化、賦活されてなり、嵩密度が0.05～0.7g/cm³、炭素含有率が85～95%、比表面積が500m²/g以上である炭素多孔体を分極性電極として電気二重層コンデンサとした。

以下、本発明の構成の具体例を説明する。

〔フェノール樹脂発泡体〕

ここで、フェノール樹脂発泡体はフェノール樹脂を発泡硬化させることにより得られ、この様なフェノール樹脂としては、レゾール型フェノール樹脂が用いられる。

レゾール型フェノール樹脂は公知の方法に従っ

エタン（同R112）、トリクロロトリフルオロメタン（同R113）、ジクロロテトラフルオロエタン（同R114）、ジブロモトリフルオロエタン（同R114B2）等が用いられる。特にこれらの内、フロンガスR114B2のような常温ないしそれより若干高い温度に沸点を有するものが好ましく用いられる。

レゾール型フェノール樹脂を発泡硬化させるために発泡剤とともに硬化剤が用いられるが、このような硬化剤としては、従来公知の種々の硬化剤が、プレポリマーの種類に応じて選択され使用される。具体的には硫酸塩酸リン酸フェノールスルホン酸等の酸が用いられる。上記のようなフェノール樹脂発泡体はレゾール型フェノール樹脂に、発泡剤そして必要に応じて整泡剤や、硬化剤などを一挙にもしくは逐次に混合攪拌し、得られたクリーム状物を例えば保温された金型内もしくは、2重帯状コンベアー上に供給し発泡硬化させ、必要に応じて切断することにより得ることができる。

〔炭化方法〕

得られたフェノール樹脂発泡体の成形体を、そのまま直接、もしくは切削して板状体とした後、非酸化雰囲気下で焼成して炭素化する。

即ち、減圧下またはArガス、Heガス、N₂ガス、ハロゲンガス、アンモニアガス、水素ガス、一酸化炭素等の中で、好ましくは500～1200℃、特に、700～900℃の温度で焼成する。このようにして発泡体は炭素化され炭素多孔体が得られる。焼成時の昇温速度は特に制限はないものの、一般に樹脂の分解が開始される200～600℃付近にかけては徐々に行う方が好ましい。

{賦活方法}

本発明では前記方法で得た発泡体炭化物を酸化性ガス中で800～1200℃で賦活処理を行う。本発明でいう酸化性ガスとは酸素含有気体、例えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素等をいうが、これらは通常操作し易いように、不活性ガス、例えば、燃焼ガス、N₂ガス等との混合気体として用いる。付活処理は800～1200℃の温度で、これらのガスに発泡体炭化物を暴露することによ

って行われる。暴露時間は、酸化性ガスの濃度、処理温度によって決定されるが、目安としては発泡体炭化物の形状が損なわれない範囲とすることが必要である。処理温度が800℃未満であると活性化に要する時間が長くなり、工業的実用化が困難である。

前記処理時間は、不活性ガスと酸化性ガスとの混合比に応じて決定されるが、炭素多孔体の形状が損なわれない範囲とすることが望まれる。

{本発明の炭素多孔体の特質}

本発明の炭素多孔体は、嵩密度が0.05～0.7g/cm³、好ましくは嵩密度0.05～0.6g/cm³、さらに好ましくは0.1～0.4g/cm³に設定される。この範囲の嵩密度を有する炭素多孔体は強度が高く破損して粉状物となり難く、かつ比表面積が大きく、しかも賦活処理を行った場合、亀裂を生じないため、高品質の製品を得ることができる。

そして、本発明の炭素多孔体の比表面積は500m²/g以上である。

また、炭素多孔体は、炭素含有率が85～95%である。

本発明にかかる炭素多孔体は、均一な連泡構造で独立気泡がなく、電解液が浸透しやすい。そして、骨格が連続しているので電気抵抗が小さい。

また、本発明の炭素多孔体は大型ブロックとして製造できる。このブロックを所望の厚さ、形状に切断、あるいは、打ち抜く等して電気二重相コンデンサの分極性電極を製造する。この点、フェノール樹脂系活性炭繊維布の場合に比べて有利である。すなわち、活性炭繊維布を用いて厚さ調整する場合、布を積層接合しなければならず、このため、分極性電極として均質性を害し、積層による高抵抗化を招く結果になるのに比べ、本発明の炭素多孔体ではブロックから切り出して製造できるためこのような弊害を生起しない。したがって、分極性電極の厚さの厚い、高容量のコンデンサを容易に製造できる。

{電気二重相コンデンサの製造}

以上のような炭素多孔体を分極性電極として例

えば第1図のような電気二重相コンデンサを製造する場合、まず、前記のようにして得た炭素多孔体のブロックを所定厚さに切断し、その片面にアルミニウム集電極層2をプラズマ溶射成形する。本発明の炭素多孔体1へのプラズマ溶射は容易でかつ堅固に着くことが判明した。そして、所定形状に切断し、電解質を含浸させ、セパレータ5を間にして、プラズマ溶射によるアルミニウム集電極層2を外側にし、一方の分極性電極1を対向させ、さらにこれらを一方の電極側ケース3aと他方の電極側ケース3bで覆い、両ケース3a、3b同士を絶縁材からなるパッキング4を介してかしめてハウジングする。こうして、E型の電気二重相コンデンサが製造される。

以上の製造工程において、集電極とケースとは従来の場合と異なり電気溶接する必要はない。本発明の炭素多孔体は強度が高く変形しにくいのでケースと集電極との密着性を良好に保持できるからである。従って、コンデンサ製造工程を短くしコストを下げることができる。

〔実施例〕

まず、レゾール100重量部、硬化剤としてのバトルエンスルホン酸10重量部、発泡剤としてのフロンガス（フレオン11）4重量部を高速ミキサーで十分に攪拌した後、この混合物を木型内に流し込み、蓋をした後、80℃のエアオーブン内に30分放置することにより、縦30cm、横30cm、厚さ3cm、高密度0.1g/cm³の板状フェノール樹脂発泡体を得た。

また、フロンガス2重量部で高密度0.2g/cm³の板状フェノール樹脂発泡体を、さらに、フロンガス1重量部で高密度0.4g/cm³の板状フェノール樹脂発泡体を夫々得た。

この成形板をマッフル炉に入れ、窒素雰囲気下で昇温速度6℃/時間で温度800℃まで昇温して加熱し、この温度を1時間保持した後冷却して、縦25cm、横25cm、厚さ2.6cm、密度0.19g/cm³の板状炭素多孔体を得た。

さらにこの板状炭素多孔体を1000℃まで昇温してから燃焼ガスと水蒸気の混合ガス中10時

間保持した後冷却した。

得られた炭素多孔体の密度、強度、比表面積を調べた。結果は第1表に示す。

第1表

密度 (g/cm ³)	0.1	0.2	0.4
圧縮強度 (kg/cm ²)	12	35	80
比表面積 (m ² /g)	1200	600	100

次に、この炭素多孔体を厚さ(1mm)に切断し、その片面にアルミニウム集電極層をプラズマ溶射成形して、所定形状に打ち抜いた。その外径形は10mmであった。これに電解液（テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレイトのプロピレンカーボネイト溶液で濃度が1M（モル）のもの）を含浸させ、セパレータを間にして、プ

第2表

高密度 (g/cm ³)	0.1	0.2	0.4
容量 (F)	2.5	4.8	8.4
内部抵抗 (Ω)	12	12	12
耐圧 (V)	3.0	3.0	3.0
高温負荷寿命	-7%	-7%	-8%

ラズマ溶射によるアルミニウム集電極層を外側にしておいて、一方の分極性電極を対向させ、さらにこれらをステンレス製の一方の電極側ケースとステンレス製の他方の電極側ケースで覆い、両ケース同士を絶縁材からなるパッキングを介してかしめてハウジングし、第1図に示したようなE型の電気二重相コンデンサを得た。得られたコンデンサの容量、内部抵抗、耐圧、高温負荷寿命（3.0V、70℃、1000時間後の容量変化）を測定した。結果は第2表に示す。

比較例1

フェノール樹脂系活性炭繊維で形成した分極性電極を用いて、実施例1と同様の構造のコンデンサを製造し、その容量、内部抵抗、耐圧、高温負荷寿命（3.0V、70℃、1000時間後の容量変化）を測定した。結果は第3表に示す。

第3表

容量 (F)	1.6
内部抵抗 (Ω)	10
耐圧 (V)	3.0
高温負荷寿命	-5%

〔発明の効果〕

本発明によれば、分極性電極をフェノール樹脂発泡体の炭化、賦活した炭素多孔体で形成したので、分極性電極を繊維で構成したものに比較して、高比重を大きく、従って単位容積当りの総表面積を大きくでき、小型で大容量の電気二重層コンデンサが構成できる。

また、個体状であるため電気抵抗が小さく、しかも厚さや形状が自在であるため容量設定の自由

度が大きい。さらに合成物たるフェノール樹脂を炭化させたものであるため不純物の含有率が少なく、電気化学的に不活性である。このため所期の特性を長期に亘り維持することができる。

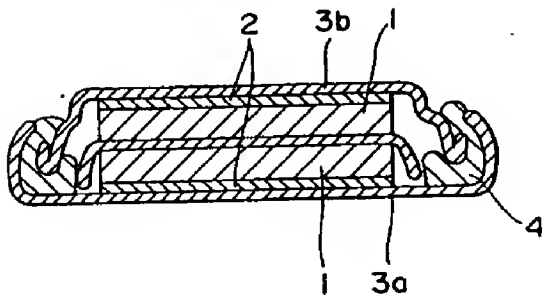
また、製造工程を簡素化できコストを低減することができる。

4. 図面の簡単な説明

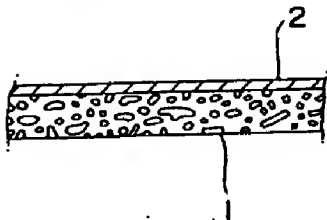
第1図は本発明の実施例を示す電気二重層コンデンサの断面図、第2図はその部分的断面図、第3図、第4図は従来の電気二重層コンデンサを示し、第3図は全体の断面図、第4図は部分的断面図である。

- 1…分極性電極（炭素多孔体）、2…集電極層、
3a、3b…ケース、4…バックング、
5…セパレータ。

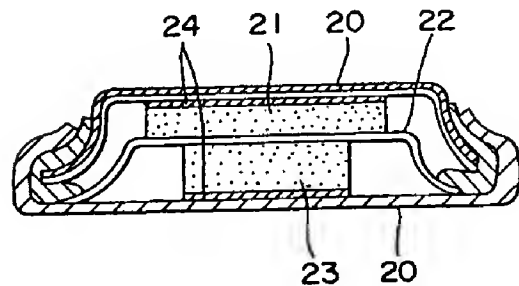
第1図



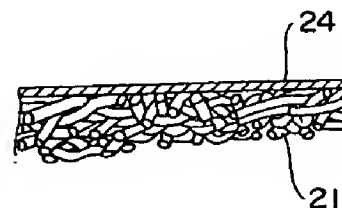
第2図



第3図



第4図



手続補正書(自発)

平成2年8月8日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第118191号

2. 発明の名称 電気二重層コンデンサ

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名 称 (588)三井石油化学工業株式会社

4. 代理人

〒103 東京都中央区東日本橋3丁目6番18号

ハニー堀留ビル

電話 03(669)6571 (代)

(9110)

弁理士 佐藤 宗

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第12頁、第2行目の「炭素多孔体」を「3種類の炭素多孔体」と訂正する。
- (2) 明細書第12頁、第1表と下から第7行目との間に、
「なお、得られた3種類の炭素多孔体の炭素含有率はいずれも90重量%であった。」を挿入する。



手続補正書(自発)

平成2年8月9日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第118191号

2. 発明の名称 電気二重層コンデンサ

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名 称 (588)三井石油化学工業株式会社

4. 代理人

〒103 東京都中央区東日本橋3丁目6番18号

ハニー堀留ビル

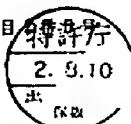
電話 03(669)6571 (代)

(9110)

弁理士 佐藤 宗

5. 補正の対象

明細書(特許請求の範囲の欄、発明の詳細な説明の欄及び図面の簡単な説明の欄) 図面



手続補正書(自発)

平成2年8月10日

特許庁長官 植松 敏 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第118191号

2. 発明の名称 電気二重層コンデンサ

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名 称 (588)三井石油化学工業株式会社

4. 代理人

〒103 東京都中央区東日本橋3丁目6番18号

ハニー堀留ビル

電話 03(669)6571 (代)

(9110)

弁理士 佐藤 宗

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

方式
審査

6. 補正の内容

- (1) 明細書第12頁、第1表において、
比表面積「600」を「1200」に補正する。



6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のように補正する。
- (2) 明細書第4頁、第11行の「85~95%」を「85~95重量%」と訂正する。
- (3) 明細書第7頁、第19行の「付括処理」を「賦括処理」と訂正する。
- (4) 明細書第9頁、第1行から第2行の「85~95%」を「85~95重量%」と訂正する。
- (5) 明細書第11頁、第17行から第18行の「密度0.19g/cm³の板状炭素多孔体を得た。」を「嵩密度がそれぞれ0.1g/cm³、0.19g/cm³、0.39g/cm³の板状炭素多孔体を各々得た(以下の表では小数点第2位は四捨五入して表示した)。」と訂正する。
- (6) 明細書第12頁、第1表において、
「密度」を「嵩密度」と訂正する。
- (7) 明細書第12頁、第1表において、
比表面積「100」を「1000」と訂正する。
- (8) 明細書第12頁、下から第5行から第4行の「外径形」を「外径」と訂正する。
- (9) 明細書第15頁、下から2行目の「個体状」を「固体状」と訂正する。
- (10) 明細書第16頁、第8行の「電気二重相」を「電気二重層」と訂正する。
- (11) 明細書第16頁、最下行の「5...セパレータ。」を「5...セパレータ、20...ケース、21、23...分極性電極、22...セパレータ、24...導電電極。」と訂正する。
- (12) 図面中第1図を別紙のように訂正する。

特許請求の範囲

(1) フェノール樹脂発泡体が炭化、賦活されており、嵩密度が $0.05 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、炭素含有率が $85 \sim 95$ 重量%、比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭素多孔体を分極性電極としたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

第1図

